

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-036560
(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26

(21)Application number : 2001-277126
(22)Date of filing : 12.09.2001

(71)Applicant : RICOH CO LTD
(72)Inventor : WATADA ATSUYUKI
HARIGAI MASATO
TANI KATSUHIKO
IWATA CHIKAYUKI
ITO KAZUNORI
SUZUKI EIKO
TASHIRO HIROKO
ONAKI NOBUAKI
MIURA YUJI
KAGEYAMA YOSHIYUKI
YUZURIHARA HAJIME

(30)Priority

Priority number : 2000280225	Priority date : 14.09.2000	Priority country : JP
2001079747	21.03.2001	
2001143628	14.05.2001	JP
		JP

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium which can cope with a high linear velocity and a high density and which is excellent in the repetition characteristics and the preservation characteristics.

SOLUTION: In the phase change type optical recording medium in which the phase changes between an amorphous phase and a crystal phase by the irradiation with an electromagnetic wave, when the crystal structure of the crystal phase of a recording layer is observed by electron diffraction, the diffraction of a lattice plane having an interplanar spacing of about 3.2 Å; and the diffraction of a lattice plane having an interplanar spacing of about 2.3 Å; are observed. When the range having the diameter equal to or less than 1 μm is selected using a selector aperture, and when the diffraction of one or quite a small number of crystal grains is observed, the optical information recording medium is characterized, in which the structure is such that the diffraction of a lattice plane having an interplanar spacing of about 3.7 Å; can be observed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-36560

(P2003-36560A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2 5 1 1	G 1 1 B 7/24	5 2 2 A 2 H 1 1 1 5 1 1 5 D 0 2 9
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-277126(P2001-277126)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成13年9月12日(2001.9.12)	(72) 発明者	和多田 篤行 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2000-280225(P2000-280225)	(72) 発明者	針谷 良人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平成12年9月14日(2000.9.14)	(74) 代理人	100074505 弁理士 池浦 敏明
(33) 優先権主張国	日本(J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-79747(P2001-79747)		
(32) 優先日	平成13年3月21日(2001.3.21)		
(33) 優先権主張国	日本(J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-143628(P2001-143628)		
(32) 優先日	平成13年5月14日(2001.5.14)		
(33) 優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高線速高密度化に対応でき、繰返し特性と保存特性に優れた光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 電磁波の照射により、非晶相と結晶相の間を相転位する相変化型の光記録媒体において、記録層の結晶相の結晶構造が、電子線回折で観察した場合に、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折とが観察され、かつ制限視野絞りを使用して直径1 μm以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ3.7 Åの格子面の回折が観察され得る構造であることを特徴とする光情報記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁波の照射により、非晶相と結晶相の間を相転位する相変化型の光記録媒体において、その記録層の結晶相の結晶構造が、電子線回折で観察した場合に、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折とが観察され、かつ制限視野絞りを使用して直径1 μm以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ3.7 Åの格子面の回折が観察され得る構造であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 制限視野絞りを使用して直径1 μm以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折が同時に観察される場合に、上記2種類の回折がほぼ90°の角度をなして観察され、かつこれら2つの回折の間に格子面の面間隔がほぼ3.7 Åの回折が観察され得る構造である請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 制限視野絞りを使用して直径1 μm以上の領域を限定し、多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合に、観察されるデバイリングにおいて、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折によるリングの半値幅に対して、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折によるリングの半値幅が1.5倍以上である請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 制限視野絞りを使用して直径1 μm以上の領域を限定し、多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合に、観察されるデバイリングにおいて、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折によるリングが2つに分れている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 該記録層を構成する元素が、Geと、Al、Ga及びInの中から選ばれた少なくともひとつの元素と、SbとTeからなるものである請求項1～4のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 該記録層の組成を、 $\text{Ge}_a\text{MbSb}_c\text{Te}_d$ とすると、

$$1 \leq a \leq 7$$

$$2 \leq b \leq 8$$

$$60 \leq c \leq 85$$

$$15 \leq d \leq 35$$

である請求項5に記載の光情報記録媒体。(ただし、MはAl、Ga及びInの中から選ばれた少なくともひとつの元素であり、数値は原子%である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光情報記録媒体に関し、さらに詳しくは、光ビームを照射することによって相変化材料からなる記録層に光学的な変化を生じさせることにより、情報の記録と再生を行う書換え可能な光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザビーム照射による情報の記録、再生及び消去可能な光情報記録媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、又は、結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化光ディスクが知られている。このディスクは、単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純ですむため、コンピュータ関連や映像、音響に関する記録媒体として応用されている。

【0003】この記録材料としては、GeTe、GeTeSe、GeTeS、GeSeS、GeSeSb、GeAsSe、InTe、SeTe、SeAs、GeTe(Sn, Au, Pd)、GeTeSeSb、GeTeSb、AgInSbTe等が知られている。特に、AgInSbTeは、高感度であり、アモルファスマーク部分の輪郭が明確であるという特徴を有し、マークエッジ記録用の記録層として開発されている(特開平3-231889号公報、特開平4-191089号公報、特開平4-232779号公報、特開平4-267192号公報、特開平5-345478号公報、特開平6-166266号公報等参照)。

【0004】また、SbTeを主成分とし、これにAg、In、Ga、Si等を添加した記録材料で単一なγ相を有するものが開示されている。(特開平1-303643号公報)。さらに、IをI族元素、IIIをIII族元素、VをV族元素、VIをVI族元素として、 $I \cdot (\text{III}_{1-y}\text{V}_y) \cdot \text{VI}_2$ 型の一般組成式で表される記録層が開示されている(特開平3-231889号公報)。しかし、このような記録層では、繰り返し記録特性に問題があった。

【0005】また、特開平4-191089号公報に開示された情報記録媒体に使用されている記録層による場合、消去比の向上と高速記録とは達成されるものの、繰り返し記録特性に課題があった。さらに、特開平4-232779号公報に開示された情報記録媒体に使用されている記録層のみの未記録部分(結晶化部分)の構造は、安定相(AgSbTe_2)とこの安定相の周囲に存在するアモルファス相とが混在したものとなっている。このため、繰り返し記録特性は向上するものの、結晶化部に微細な結晶粒界が存在することになり、ノイズ発生の原因となっている。

【0006】これは、記録再生波長が780nm程度のレーザ光を使用するCD-RW(Compact Disc Rewritable)等のように、比較的低い記録密度を有する光記録媒体の記録特性には重大な悪影響を与えないが、波長680nm以下のレーザ光を使用し、記録密度がCD-RWの約7倍であるDVD(Digital Versatile Disk)-RAMやDVD-RW、DVD+RW等の高密度記録を実現する上では障害となるものであった。また、繰り返し記録特

性においても問題が残っている。

【0007】特開平4-267192号公報に使用されている記録層の結晶化部分の構造は、一様なアモルファス相から相分離した AgSbTe_2 とその他の相（安定相又はアモルファス相）との混相状態である。その他の相がアモルファス相である場合には、上記した特開平4-232779号公報に開示された情報記録媒体の場合と同様な問題点があり、その他の相が安定結晶相である場合には、後記するように、良好な記録特性が得られないという課題がある。

【0008】また、特開平1-303643号公報で開示された情報記録媒体では、単一な γ 相が得られ、良好な繰返し特性が得られたとしているが、この γ 相がどのような結晶構造をしているかについては言及しておらず、今後の高線速、高密度対応の記録媒体を実現する上で問題を有するものであった。

【0009】一方、特開2000-313170号公報で開示された情報記録媒体では、CD-RWの8倍速記録までの高速記録について、 GeInSbTe を実施例として特性が改善されることが示されているが、ここで開示されている組成、構造を持った情報記録媒体でも、高線速記録又は高密度記録に対しては十分とはいえないものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解消し、高線速高密度化に対応でき、繰返し特性と保存特性に優れた光情報記録媒体を提供することをその課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、記録層の結晶相の構造に着目し鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明によれば、電磁波の照射により、非晶相と結晶相の間を相転位する相変化型の光記録媒体において、その記録層の結晶相の結晶構造が、電子線回折で観察した場合に、面間隔がほぼ 3.2 \AA である格子面の回折と、面間隔がほぼ 2.3 \AA である格子面の回折とが観察され、かつ制限視野絞りを使用して直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ 3.7 \AA の格子面の回折が観察され得る構造であることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0013】本発明には、以下(1)～(5)に記載の光情報記録媒体が含まれる。

(1) 制限視野絞りを使用して直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ 3.2 \AA である格子面の回折と、面間隔がほぼ 2.3 \AA である格子面の回折が同時に観察される場合に、上記2種類の回折がほぼ 90° の角度をなして観察され、かつこれら2つの回折の中間に格子面の

面間隔がほぼ 3.7 \AA の回折が観察され得る構造である光情報記録媒体。

(2) 制限視野絞りを使用して直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の領域を限定し、多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合に、観察されるデバイリングにおいて、面間隔がほぼ 3.2 \AA である格子面の回折によるリングの半値幅に対して、面間隔がほぼ 2.3 \AA である格子面の回折によるリングの半値幅が1.5倍以上である光情報記録媒体。

(3) 制限視野絞りを使用して直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の領域を限定し、多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合に、観察されるデバイリングにおいて、面間隔がほぼ 2.3 \AA である格子面の回折によるリングが2つに分れている光情報記録媒体。

(4) 該記録層を構成する元素が、Geと、Al、Ga及びInの中から選ばれた少なくともひとつの元素と、SbとTeからなるものである光情報記録媒体。

(5) 該記録層の組成を、 $\text{Ge}_a\text{M}_b\text{Sb}_c\text{Te}_d$ とするとき、

$$1 \leq a \leq 7$$

$$2 \leq b \leq 8$$

$$60 \leq c \leq 85$$

$$15 \leq d \leq 35$$

である光情報記録媒体。(ただし、MはAl、Ga及びInの中から選ばれた少なくともひとつの元素であり、数値は原子%である。)

【0014】

【発明の実施の形態】上記結晶相の構造を確認する方法としては、透過電子顕微鏡を使用した電子線回折があり、一般的には、低次の回折(面間隔の大きな格子面による回折)を数個調べることにより、確認することができる。

【0015】図1に、一般的な電子顕微鏡の光学系を示す。試料に電子線を照射し、透過した電子線を対物レンズ、中間レンズ、投影レンズで拡大して蛍光スクリーンに像を投影して観察を行なう装置であるが、試料を透過した電子線は、まず、対物レンズの焦点距離の位置に回折像を作る。その後方に第1段像を形成する。上記回折像を中間レンズ、投影レンズで拡大して蛍光スクリーンに投影して電子線回折を観察する。その際、第1段像が形成される場所に制限視野絞りを入れることによって、電子線回折の情報を得る領域を制限することができる。制限視野絞りは通常、数 μm から数 $100 \mu\text{m}$ の穴の空いたPt等の板で穴以外の部分の電子線を遮断して視野を制限するものであるが、第1段像は、既に対物レンズによって通常、数1.0倍程度に拡大されているため、実際の制限視野絞りの径に対して、対物レンズの拡大率に対応して、数10分の1の領域に制限することになる。例えば、対物レンズの拡大率が20倍で直径 $20 \mu\text{m}$ の制限視野絞りを入れた場合には、直径 $1 \mu\text{m}$ の領域に照射された電子線だけを透過させ、その領域からの回折だ

けが観察されるように制限される。

【0016】大きな制限視野絞りを使用して、多数の結晶粒の回折を同時に観察すると、図2に示すようなデバイリングと呼ばれる、真直ぐに透過してきた電子線の投影を中心に複数のリング状の回折図形が観察される。

【0017】逆に小さな制限視野絞りを使用して、1個の結晶粒の回折だけを観察した場合には、図3に示すような、真直ぐに透過してきた電子線の投影を含む規則的に配列した点状の回折図形が観察される。このとき、観察している結晶粒の結晶軸の方向によってこの図形は大きく変化する。多数の点が観察される場合と極少数の点しか観察されない場合がある。制限視野絞りを使用した実際の電子線回折観察においては、図2と図3の中間的な回折図形が観察されることが多い。

【0018】回折図形において、真直ぐ透過してきた電子線の投影スポットと回折スポット又はリングの間の距離(R)が、その回折の原因となっている格子の面間隔(d)に対応し、

$$R = (\lambda \cdot L) / d$$

λ : 電子線の波長、L: カメラ長(試料と観察面との間の距離に相当する値、実際には中間レンズ、投影レンズの拡大率で決定する値)となる。

【0019】真直ぐに透過してきた電子線の投影スポットと回折スポット又はリングの間の距離(R)は、その回折の原因となっている格子の面間隔(d)に反比例する形となっている。例えば、電子顕微鏡の加速電圧が200kVの場合、電子線の波長は0.0251Åとなり、カメラ長1mで観察した場合には、面間隔3.2Åの格子面による回折は $R = 7.8\text{mm}$ 、2.3Åの格子面による回折は $R = 10.9\text{mm}$ 、3.7Åの格子面による回折は $R = 6.8\text{mm}$ となる。ただし、電子線回折の場合には誤差が大きく、5%程度の測定誤差は避けられない。

【0020】本発明の記録層の電子線回折を測定すると、面間隔がほぼ3.2Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3Åである格子面の回折が観察される。これらは直径1μm以上の領域を限定する大きめの制限視野絞りを使用して多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合には、図4のようなデバイリングとして観察され、直径1μm以下の領域を限定する小さめの制限視野絞りを使用して1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合には、図5のような回折スポットとして観察される。さらに、制限視野絞りを使用して直径1μm以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ3.7Åの格子面の回折が観察されることがある。

【0021】この面間隔がほぼ3.7Åの格子面の回折の回折は、その強度が弱く、上記直径1μm以上の領域を限定する大きめの制限視野絞りを使用して多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合のデバイリングとして

は、ほとんど観察することは不可能であった。直径1μm以下の領域を限定する小さめの制限視野絞りを使用して1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合にも、その回折スポットが観察される方位を向いている結晶の数は多くはなく、記録膜のある特定の場所の回折を観察した場合に現れる性質のものである。

【0022】このような電子線回折を示す構造は、統計的なNaCl型構造であって、NaサイトとClサイトに、構成するいずれの原子をも入ることのできる乱れがある構造であり、かつ格子定数(最小単位となる結晶格子の大きさ)がほぼ6.4Åであることを示している。

【0023】図5は、面心立方のNaCl型構造であり、小丸のNaと大丸のClが規則性を持って各々のサイトに位置している本来のNaCl型構造である。一方、本発明の記録材料は、図4にあるように、SbとTeが組成的に主成分となっており、NaのサイトにSbがClのサイトにTeが位置した構造を有しているが、Sb量がTe量より多いために、TeのサイトにSbが入る乱れた、すなわち、秩序性が一部失われた構造となっている。

【0024】制限視野絞りを使用して直径1μm以下の領域を限定し、1つ又はごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、図6に示すような形で、面間隔がほぼ3.2Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3Åである格子面の回折が同時に観察される場合に、上記2種類の回折がほぼ90°の角度をなして観察され、かつこれら2つの回折の間に格子面の面間隔がほぼ3.7Åの回折が観察される。このような回折図形は、NaCl型構造の結晶の(110)面を観察した場合の特徴的なもので、統計的なNaCl型構造であることをさらに強く示している。ただし、結晶粒の方位がこのような方向を向いている確率は高くなく、図6のような回折図形を観察するためにはより多くの場所を確認する必要がある。

【0025】制限視野絞りを使用して直径1μm以上の領域を限定し、多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合に、観察されるデバイリングにおいて、面間隔がほぼ3.2Åである格子面の回折によるリングの半値幅に対して、面間隔がほぼ2.3Åである格子面の回折によるリングの半値幅が1.5倍以上である。

【0026】通常、強度の強い回折リングとしては、3.2Åのものが一番内側に観察され、2.3Åのものが内側より2番目に観察される。リングの半値幅とは横軸に真直ぐに透過してきた電子線の投影スポットからの距離縦軸に電子線強度をとった場合のピーク値と、バックグラウンドレベルと中間の値の幅を指す(図7)。便宜的には、真直ぐに透過してきた電子線の投影スポットを通る直線上の電子線強度をグラフにした時の半値幅をとってもよい(図8)。

【0027】面間隔がほぼ3.2Åの回折は、NaCl型では(200)面系列の回折であり、面間隔が、ほぼ

2. 3 Åの回折はNaCl型では(220)面系列の回折である。NaCl型結晶格子が(111)方向に歪んだ場合には、(220)面系列の面間隔は歪みの大きさに応じて2種類の異なる値になる。したがって、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折によるリングの半値幅に対して、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折によるリングの半値幅が大きいということは、NaCl型結晶格子が(111)方向に歪み出ていることを示す。

【0028】さらに歪みが大きくなると、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折によるリングが2つに分れる。

【0029】本発明では、結晶相が、この歪んだ統計的なNaCl型構造を持つ材料として鋭意検討の結果、Geと、Al、Ga及びInの中から選ばれた少なくとも一つの元素と、Sbと、Teからなるものを見出したのである。

【0030】また、本発明の光情報記録媒体においては、その記録層の組成を、GeaMbSb c T e d とするとき、

$$1 \leq a \leq 7$$

$$2 \leq b \leq 8$$

$$70 \leq c \leq 85$$

$$15 \leq d \leq 35$$

であることが好ましい。ただし、MはAl、Ga又はInの中から選ばれた少なくともひとつの元素であり、数値は原子%である。特にGaは高線速記録特性の点で優れている。

【0031】本発明の光情報記録媒体においては、その記録層の材料系は、組成比から見ると、SbとTeが主成分となっている。歪んだ統計的なNaCl型構造を作るためには、SbとTeのどちらか一方の量を多くする必要がある。高速化対応を目的とすることから結晶化を促進させるために、Sb量を多くする方向とした。Sbは70原子%未満では、高線速記録でのオーバーライト特性が悪化し、85原子%を越えると、保存特性が低下する。SbとTeのみでは結晶化温度が低下するため、Al、Ga及びInの中から選ばれた少なくとも一つの元素を加えた。これらは2%未満では、高線速記録が難しく、8%を越えると、オーバーライト特性が悪化する。

【0032】また、これらの元素は原子半径が比較的大きいので、再生時の光照射に伴う温度では、記録マークの結晶化が促進される。これを防止するためにGeが加えられる。このGeは、Teとの結合エネルギーが他の元素より大きく記録マークの安定性に役立つものである。Geは1%未満では、保存特性が悪化し、また7%を越えると、高線速での記録特性が劣化する。

【0033】さらに、これらの元素に添加元素としてMg又はCaを加えてもよい。また、MgとCaの代わりに、OとS又はSeを用いてもよい。このときの記録材

料を構成する各元素の組成は、その組成式をGeaMbSb c T e d Neとすると、

$$1 \leq a \leq 7$$

$$2 \leq b \leq 8$$

$$70 \leq c \leq 85$$

$$15 \leq d \leq 35$$

$$0 \leq e \leq 3$$

である。ただし、MはAl、Ga及びInの中から選ばれた少なくとも一つの元素であり、Nは、Mg又はCaであり、数値は原子%である。

【0034】Mg、Caは、オーバーライト時の消去速度を向上させ、高線速化に適したものとなる。ただし、3原子%を越えると、オーバーライト特性が低下するため好ましくない。また、Nは、O、S及びSeの中から選ばれた少なくとも一つの元素でもよい。この時の組成は、 $0 \leq e \leq 7$ である。O、S、Seを添加することにより、保存安定性を向上させることができる。ただし、これらの元素を7原子%を越えて添加すると、高線速記録特性が悪化してしまう。

【0035】さらに、本発明では、Ag、Au、Cu、B、Si、C及びNの中から選ばれた少なくとも一つの元素を添加することができる。これらの元素は、記録状態としての非晶質相を安定化するのに役立つものである。これらの添加元素の組成比は3%以下が好ましい。3%を越えると、高線速記録特性が低下する。

【0036】また、本発明の記録層は、上記のように、結晶相では歪んだ統計的なNaCl型構造であるが、非晶質相では局所的に見ると、結晶相の歪みが緩和され、等方的なNaCl型になり、このために、結晶相と非晶質相の短距離秩序は、両者で大きな差はなく、結晶相と非晶質相の間の構造変化は、極めて短時間になされるものと考えられ、この特性は本質的に高線速対応の構造であるものと考えられる。また、非晶質層は、局所的に見ると、等方的なNaCl型のために、安定な状態にあるために保存特性に有効と考えられる。

【0037】次に、本発明の記録媒体の構成を図面に基づいて説明する。図9は、本発明の記録媒体の構成例を示すもので、基板1上に下部耐熱保護層2、記録層3、上部耐熱保護層4、反射放熱層5が設けられている。耐熱保護層は、必ずしも記録層の両側に設ける必要はないが、基板1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には、下部耐熱保護層を設けることが望ましい。また、上部保護層と反射放熱層の間に中間層を設けることもできる。この中間層により、上部保護層と反射放熱層の間の化学的な反応等を抑えることができ、保存特性の改善につながる。さらに、中間層に光学的な役割を持たせることで信号特性を改善することも可能である。これは特にDOW特性の改善に有効である。

【0038】基板1の材料は、通常、ガラス、セラミックス又は樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で

10

20

30

40

50

好適である。樹脂の代表例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点からポリカーボネート樹脂が好ましい。また、基板の形状はディスク状、カード状又はシート状であってもよい。

【0039】下部耐熱保護層(2)及び上部耐熱保護層(4)の材料としては、 SiO_2 、 SiO_2 、 $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN 等の窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 等の硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC 等の炭化物やダイヤモンド状カーボン又はそれらの混合物が挙げられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでもよい。ただし、耐熱保護層の融点は記録層の融点よりも高いことが必要であり、さらに、熱伝導率が高く、熱膨張係数が小さく、密着性がよいことも要求される。また、必要に応じて、保護層を多層化することもできる。

【0040】下部耐熱保護層の膜厚としては20~300nm、好ましくは35~200nmである。20nmよりも薄くなると、耐熱保護層としての機能が失われ、また、300nmよりも厚くなると、界面剥離が生じやすくなる。上部耐熱保護層の膜厚としては、5nmより薄いとは基本的に層間のバリアとしての効果が低下し、好ましくない。100nmを越えると、温度上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下によりオーバーライト特性が悪くなる。

【0041】記録層3には、例えば、Geと、Al、Ga及びInの中から選ばれた少なくともひとつの元素と、Sbと、Teからなるものが用いられる。膜厚は、5~50nm、好ましくは10~30nmである。5nmより薄いと、吸収能が低下し記録層としての機能を果たさなくなり、50nmより厚いと、記録感度が低下し、膜剥離やクラックが生じやすくなる。

【0042】反射放熱層5の材料としては、Al、Au、Cu、Ag、Cr、Sn、Zn、In、Pd、Zr、Fe、Co、Ni、Si、Ge、Sb、Ta、W、Ti、Pb等の金属を中心とした材料の単体又は合金を用いることができる。必要に応じて、異なる金属、合金を複数積層してもよい。この層は、熱を効率的に逃がすことが重要であり、膜厚は30~300nm、好ましくは50~200nmがよい。膜厚が厚すぎると、放熱効率が良すぎて感度が悪くなり、薄すぎると感度は良好であるが、オーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層材料との密着性がよいこと等が要求される。

【0043】このような保護層、反射放熱層、記録層は、各種気相成長法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。また、本発明の光情報記録媒体は、これまで説明してきたような各種の層を有するものに限定されるものではなく、例えば、反射放熱層の上に有機保護膜を設けてもよく、また、それらを接着剤によって貼り合わせてもよい。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これら実施例によって、本発明はなんら限定されるものではない。

【0045】実施例1~4及び比較例1

直径12cm、厚さ0.6mmで、トラックピッチ0.74 μm のグルーブ付きポリカーボネートディスク基板を高温で脱水処理した後、スパッタにより下部耐熱保護層、記録層、上部耐熱保護層、反射放熱層を順次成膜した。下部耐熱保護層としては $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ 誘電体層を用い、70nmの厚さとした。記録層は、表1に示す組成比の膜を20nmの厚さとした。上部耐熱保護層は、下部耐熱保護層と同様の $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ 誘電体層と SiC の積層を用い、厚さをそれぞれ10nm、5nmとした。反射放熱層としては、Agを用い、厚さ140nmとした。さらに、反射放熱層上に、アクリル系紫外線硬化樹脂からなる有機保護膜をスピナーによって5~10 μm に塗布し、紫外線硬化させた。この面にさらに、直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネートディスクを接着シートにより貼り合わせディスクとした。初期化装置を用い、半導体レーザーにより記録層を初期結晶化した後に、その信号特性と保存特性を評価した。初期化条件は初期化パワー850mW、ヘッド送り54 $\mu\text{m}/\text{r}$ であり、初期化線速は表1に示した。

【0046】記録再生には、波長655nm、NA0.65のピックアップを用いた。記録の変調方式はEFM+変調方式で行った。記録パワー/消去パワーは、それぞれ15mW、7mWにし、再生パワーは0.7mWで行った。線密度は0.267 $\mu\text{m}/\text{bit}$ とし、オーバーライトも同様の条件で行った。ジッターは、data to clockで測定した。記録線速は8.5m/s及び17m/sとし、再生は全て3.5m/sで行った。記録条件はそれぞれDVDの2.5倍速、5倍速に相当する。記録パルスストラテジはいわゆるマルチパルスストラテジである。図10に、5Tマークの記録ストラテジの例を示す。記録パワーPw、消去パワーPe、バイアスパワーPbは、それぞれ例えば、15mW、7mW、0.7mWといった値をとる。また、保存特性として、2.5倍速条件でDOW10(オーバーライト10回記録)記録したメディアを80℃、85%条件で200時間保存した後のジッタを評価した。その結果を表

2、3に示す。

【0047】電子線回折により記録層の構造解析を行った。その結果、全ての実施例で面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折が観察され、かつ制限視野絞りを使用して直径0.2 μmの領域を限定し、ごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ3.7 Åの格子面の回折が観察された。また、全ての試料ではなかったが、制限視野絞りを使用して直径0.2 μmの領域を限定し、ごく少数の結晶粒の回折を観察した場合に、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折と、面間隔がほぼ2.3 Åである格子面の回折が同時に観察され、上記2種類の回折がほぼ90°の角度をなして観察され、かつ、これら2つの回折の中間に格子面の面間隔がほぼ3.7 Åの回折が観察されることがあった。

【0048】また、制限視野絞りを使用して直径約4 μ

mの領域を限定し、多数の結晶粒の回折を同時に観察した場合に、観察されるデバイリングにおいて、全ての試料において、約3.2 Åのものが一番内側に観察され、約2.3 Åのものが内側より2番目に観察された。一部の試料において、面間隔が、ほぼ2.3 Åである格子面の回折によるリングが2つに分れていた(図11)。実際には、加速電圧が200 kV、カメラ長が1 mで観察した場合に、ピーク位置がR=10.8 mm (d=2.3.2 Å)と11.0 mm (d=22.8 Å)程度に分れたものが多かった。その他の試料においても、面間隔がほぼ3.2 Åである格子面の回折によるリングの半値幅に対して、面間隔が、ほぼ2.3 Åである格子面の回折によるリングの半値幅が大きく、ほとんどの場合で1.5倍以上であった(図12)。

【0049】

【表1】

	記録層組成	初期化条件
実施例1	Ge3In7Sb65Te25	11m/s
実施例2	Ge3Ga7Sb71Te19	11m/s
実施例3	Ge2Ga7Sb71Te19Mg1	11m/s
実施例4	Ge2Ga7Sb71Te19Se1	11m/s
実施例5	Ge2Ga7Sb71Te19Ag1	11m/s
実施例6	Ge2Ga6In1Sb71Te19Ag1	11m/s
比較例	Ge3In7Sb65Te25	2m/s

【0050】

【表2】

	ジッタ (%) (記録線速 8.5m/s)		ジッタ (%) (記録線速 17m/s)	
	DOW10	DOW1000	DOW10	DOW1000
実施例1	7.5	8.2	12.3	14.0
実施例2	7.6	8.1	8.2	9.1
実施例3	7.3	8.2	7.7	8.4
実施例4	7.6	8.8	8.1	8.9
実施例5	8.1	8.9	8.3	9.2
実施例6	7.3	8.2	7.1	7.9
比較例	13.6	16.7	15.3	17.2

【0051】

【表3】

	保存特性 (80℃、200時間後)
実施例1	8.7
実施例2	9.6
実施例3	9.2
実施例4	8.2
実施例5	8.3
実施例6	7.6
比較例	14.6

【0052】実施例と比較例の特性を示した表2、3から明らかなように、本発明による記録材料を用いた記録媒体は、線速が8.5 m/s及び17 m/sの高線速であっても、良好な繰返し特性と保存特性を有する。一方、図4、図5のX線回折スペクトル(図13、14、実施例1、2の記録層の結晶状態に対応している)及び図6のEXAFS動径分布関数(図15、実施例2の結晶状態に対応している)より、実施例の記録層の結晶状態が統計的なNaCl構造から歪んだ状態であることが

判る。X線回折スペクトルの(220)のスペクトルの半値幅が大きいこと、2つの異なる結合距離を有していることから、統計的なNaCl構造から(111)方向に歪んだ状態であることが判る。図16は、実施例2のアモルファス状態に対応したEXAFS動径分布関数である。実施例3、4、5、6の各記録層についても、実施例1、2と同じ結果を得た。これに対し、比較例の記録層では、その結晶状態のX線回折スペクトルの(220)スペクトルの半値幅は小さく、また、結合距離は均

一であった。このことから、初期化条件の違い(表1)が記録層の構造を変化させ、特性の違いを表わしていることが判る。

【0053】また、実施例1と2の比較から判るように、本発明では、Sb、Teを主要構成元素とし、これに添加する元素としてGe及びGaを選択することにより、Inの場合に比べ、より高線速記録においても優れた記録特性が得られる。さらに、実施例2と3の比較から、添加元素としてMgを加えることにより、より一層、高線速における特性を改良することができることが判る。一方、実施例2と4の比較から、添加元素にSeを加えた場合は、保存安定性が改善されている。このことは、Agを添加した場合にも言えることが、実施例2と5の比較から判る。また、実施例5と6の比較から、Agに加えて、さらにInを添加することにより、高線速記録特性、保存安定性ともに優れた記録層を得ることができることが判る。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、高線速高密度化に対応でき、繰返し特性と保存特性に優れた光情報記録媒体が提供され、光情報記録媒体の分野に寄与するところは極めて大きいものである。

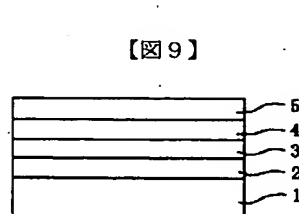
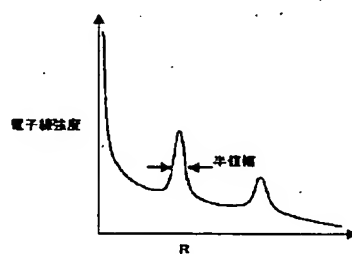
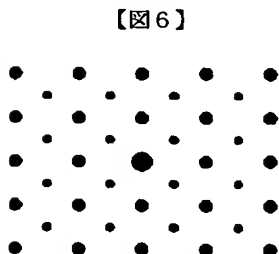
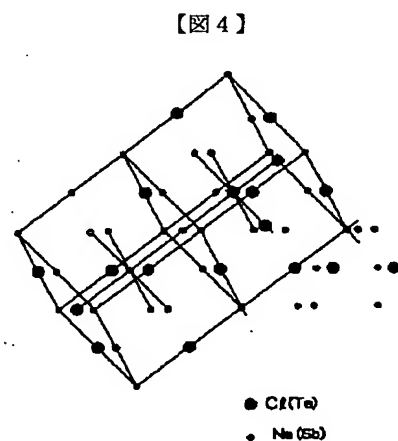
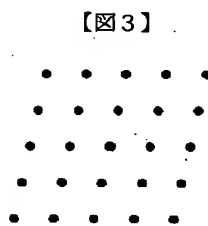
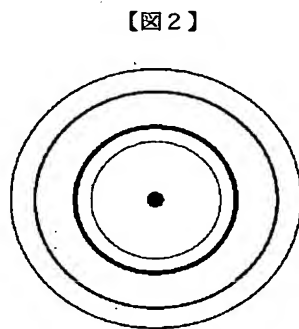
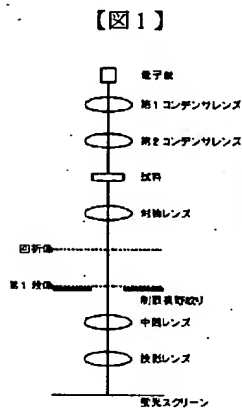
【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な電子顕微鏡の光学系を示す図である。

【図2】結晶粒の回析図形を示す図である。

【図3】結晶粒の別の回析図形を示す図である。

【図4】結晶粒のデバリリングを示す図である。



【図5】面心立方のNaCl型構造を示す図である。

【図6】格子面の回析状態を示す図である。

【図7】電子線強度と半値幅の関係を示す図である。

【図8】電子線強度と半値幅の別の関係を示す図である。

【図9】本発明の光情報記録媒体を示す図である。

【図10】5Tマークの記録ストラテジを示す図である。

【図11】格子面の回析によるリングが2つに分かれた状態を示す図である。

【図12】格子面の回析によるリングが2つに分かれた別の状態を示す図である。

【図13】図4に示す結晶のX線回析スペクトルを示す図である。

【図14】図5に示す結晶のX線回析スペクトルを示す図である。

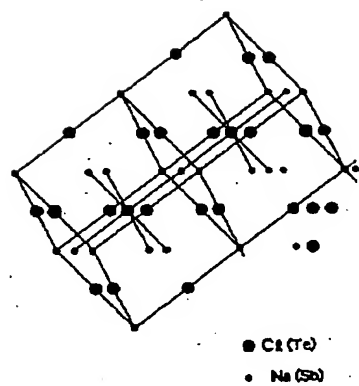
【図15】図6のXEAFS動径分布関数を示す図である。

【図16】実施例2のアモルファス状態に対応したXEAFS動径分布関数を示す図である。

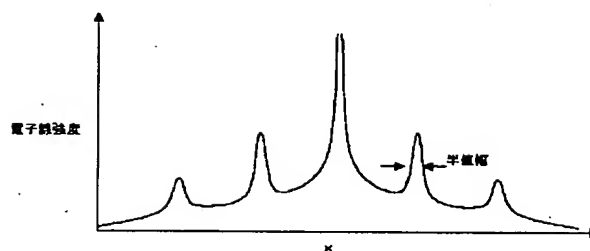
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部耐熱保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱保護層
- 5 反射放熱層

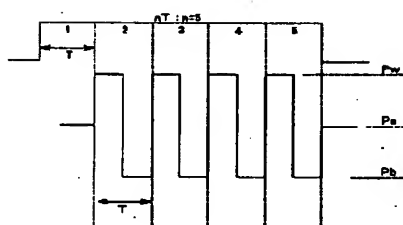
【図5】



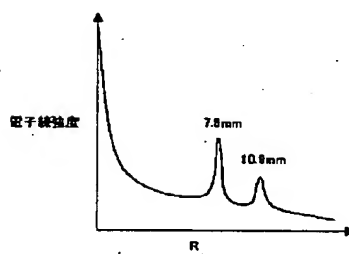
【図8】



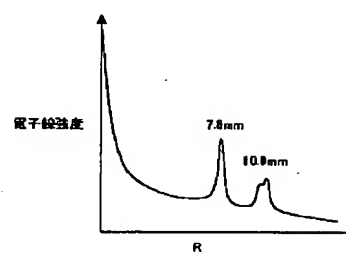
【図10】



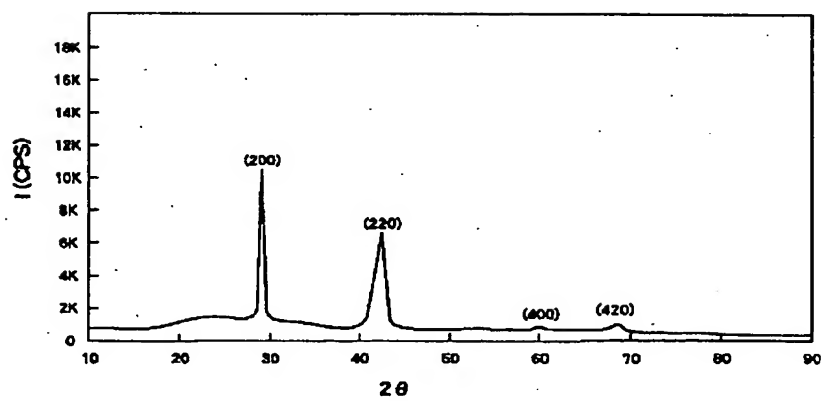
【図11】



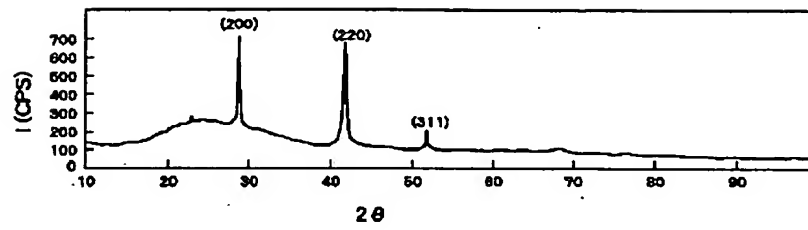
【図12】



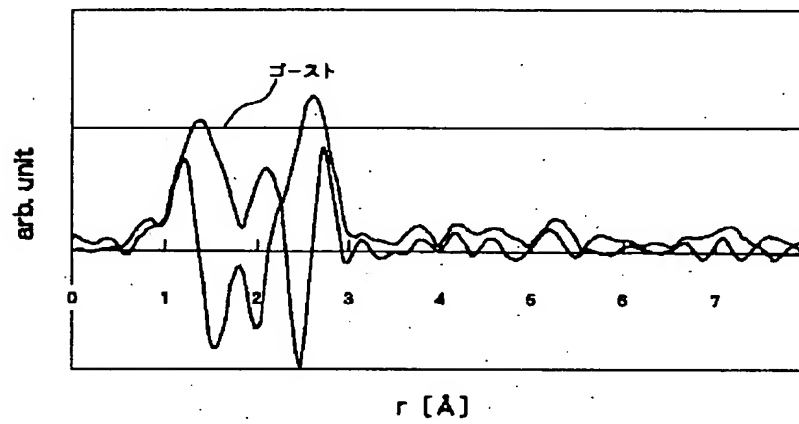
【図13】



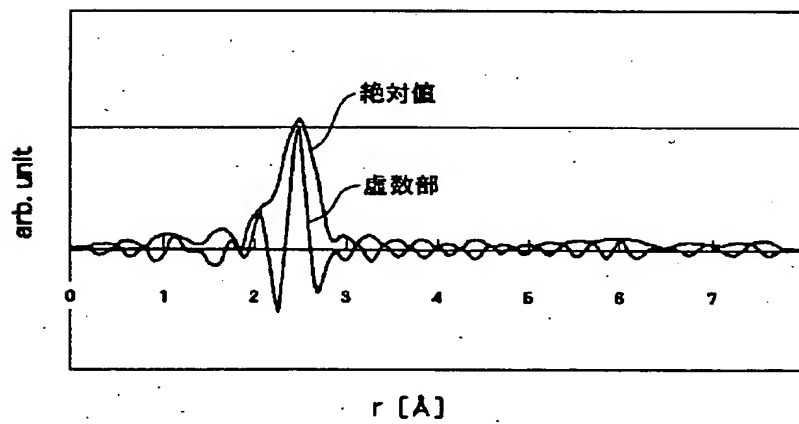
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 谷 克彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 岩田 周行
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 伊藤 和典
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 鈴木 栄子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 田代 浩子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 小名木 伸晃
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 三浦 裕司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 影山 喜之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 譲原 肇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
Fターム(参考) 2H111 EA04 EA23 EA32 EA33 FB00
FB05 FB09 FB12 FB21 FB30
5D029 JA01 JB16 JB18 JB35 JB50